

POWERED BY **Dialog**

INK FOR INK JET PRINTER

Publication Number: 2002-338863 (JP 2002338863 A) , November 27, 2002

Inventors:

- NISHIMURA MIYUKI
- TAKAO NAGAYUKI

Applicants

- HITACHI MAXELL LTD

Application Number: 2001-152414 (JP 2001152414) , May 22, 2001

International Class:

- C09D-011/00
- B41J-002/01
- B41M-005/00

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink for ink jet printer which is excellent in scratch resistance, exhibits a high dispersion stability, and is prepared by dispersing a pigment in an organic solvent. **SOLUTION:** This ink for ink jet printer contains an organic solvent, a pigment, and a graft silicone polymer having a glass transition temperature in the range of 0°C to -50°C. **COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

JAPIO

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 7470346

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338863

(P 2 0 0 2 - 3 3 8 8 6 3 A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002.11.27)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C09D 11/00		C09D 11/00	2C056
B41J 2/01		B41M 5/00	E 2H086
B41M 5/00		B41J 3/04	101 Y 4J039

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全20頁)

(21) 出願番号 特願2001-152414 (P 2001-152414)

(22) 出願日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 西村 美由喜

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ

クセル株式会社内

(72) 発明者 鷹尾 長幸

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ

クセル株式会社内

(74) 代理人 100079555

弁理士 梶山 信是 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリンター用インク

(57) 【要約】

【課題】 耐擦過性に優れ、分散安定性の高い、有機溶媒に顔料を分散したインクジェットプリンター用インクを提供する。

【解決手段】 有機溶媒、顔料及びシリコーン系ポリマーを含むインクジェットプリンター用インクにおいて、前記シリコーン系ポリマーとして、0℃～50℃の範囲内のガラス転移温度を有するシリコーン系グラフトポリマーを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒、顔料及びシリコン系ポリマーを含むインクジェットプリンター用インクにおいて、前記シリコン系ポリマーとして、 $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲内のガラス転移温度を有するシリコン系グラフトポリマーを使用することを特徴とするインクジェットプリンター用インク。

【請求項 2】 前記シリコン系グラフトポリマーの粒径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲内であり、前記顔料の一次粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.29\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 3】 前記顔料 100 重量部に対してシリコン系グラフトポリマーが $5\sim 3000$ 重量部の範囲内で吸着していることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 4】 前記顔料の表面に吸着した状態で前記シリコン系グラフトポリマーが有機溶媒中に粒子状に分散しており、前記シリコン系グラフトポリマー吸着顔料の分散平均粒径が $0.01\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 5】 前記顔料が無機顔料、有機顔料及び溶剤に溶解しない染料からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 6】 前記顔料は、 ζ 電位の絶対値が $10\sim 300\text{mV}$ の範囲内である電荷を有することを特徴とする請求項 1 又は 5 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 7】 前記顔料が有機顔料及びカーボンブラックからなる群から選択される少なくとも 1 種類の顔料であり、前記シリコン系グラフトポリマーが前記顔料の外表面の少なくとも一部分に吸着された状態で、前記有機溶媒中に $0.01\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲内の粒径を有する粒子状に分散していることを特徴とする請求項 5 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 8】 前記有機溶媒は低極性溶媒であり、電気抵抗率が $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の溶媒であり、前記有機溶媒は、前記顔料 100 重量部に対して $50\sim 10000$ 重量部の範囲内の割合で配合されていることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 9】 前記有機溶媒がシリコン系有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 又は 8 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 10】 前記シリコン系有機溶媒がメチルポリシロキサン及び／又は環状メチルポリシロキサン構造からなる請求項 9 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 11】 前記シリコン系グラフトポリマーが

極性基を有することを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 12】 前記極性基が、少なくともカルボキシル基、水酸基及びアミノ基から選ばれる請求項 11 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 13】 前記シリコン系グラフトポリマーの酸価が、 $5\sim 100\text{KOHmg/g}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

10 【請求項 14】 前記シリコン系グラフトポリマーの水酸基価が、 $5\sim 100\text{KOHmg/g}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 15】 前記シリコン系グラフトポリマーのアミン価が、 $5\sim 100\text{KOHmg/g}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

20 【請求項 16】 前記シリコン系グラフトポリマーの数平均分子量が 2000 以上 50000 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 17】 前記シリコン系グラフトポリマーがアクリル系高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 18】 前記シリコン系グラフトポリマーのグラフト部の分子量が $500\sim 10000$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

30 【請求項 19】 前記シリコン系グラフトポリマーが架橋結合され、さらに前記顔料に吸着されていることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 20】 前記架橋結合がエステル結合であることを特徴とする請求項 19 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 21】 前記シリコン系グラフトポリマーが、酸性基と架橋反応し得る 2 個以上の架橋用官能基を有することを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットプリンター用インク。

40 【請求項 22】 前記架橋用官能基がグリシジル基あるいは水酸基であることを特徴とする請求項 21 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 23】 複数のインク吐出口とこれら複数の吐出口に対応して電気エネルギーをインク吐出エネルギーに変換するためのエネルギー変換手段とを有する記録ヘッドを備えたインクジェットプリンター用に使

【請求項 24】 バインダー、有機溶媒、アニオン系、カチオン系及びノニオン系界面活性剤、防腐剤、防臭

剤、皮はり防止剤、香料、顔料分散剤、顔料誘導体、レベリング剤、電荷調整剤及び湿潤剤からなる群から選択される少なくとも1種類の追加添加剤を更に含有することを特徴とする請求項1記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項25】 1~20mP・sの範囲内の粘度を有することを特徴とする請求項1記載のインクジェットプリンター用インク。

【発明の詳細な説明】

【00001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機溶媒に顔料を分散したインクジェットプリンター用インクに関する。更に詳細には、本発明は耐擦過性に優れ、分散安定性の高いインクジェットプリンター用インクに関する。

【00002】

【従来の技術】従来、有機溶剤に顔料を分散したインクジェットプリンター用インク分野では、分散剤を利用して顔料の分散を行い、かつ、印字特性や保存安定性の改良が種々なされてきている。例えば、特開平04-161467号公報及び特開平04-248879号公報には、シリコン系有機溶媒に顔料、樹脂及び分散剤を含有するインクが記載され、即乾性を示すことにより優れた印字品質を得ることが示されている。

【00003】また、特開平05-25417号公報には、着色した樹脂粒子を非極性の絶縁性有機溶剤に分散したインクジェットインクが、記録紙上での滲みがなく印字乾燥性に優れ、ノズルの目詰まりがなく耐擦過性に優れると記載されている。

【00004】しかし、市販されている顔料タイプの有機溶剤に分散したインクジェットプリンター用インクは、印字物が他のものと接触したり擦られたりすると、インクが剥がれるなど印字品質の低下を起こすため、決して耐擦過性に満足するものではない。

【00005】また、上記シリコン系有機溶媒を用いた場合、顔料を微細に分散する適当な分散剤がなく、顔料の分散粒径は0.5~5μmと大きいため、インクを長期保存すると沈降してしまい印字品質が低下してしまう。更に、着色樹脂粒子を利用した場合も同様に、着色樹脂粒子を粉碎分散するために、分散粒径が大きく沈降してしまい印字品質の低下を起こす。

【00006】従って、本発明の目的は、耐擦過性に優れ、分散安定性の高い、有機溶媒に顔料を分散したインクジェットプリンター用インクを提供することである。

【00007】

【課題を解決するための手段】前記課題は、有機溶媒、顔料及びシリコン系ポリマーを含むインクジェットプリンター用インクにおいて、前記シリコン系ポリマーとして、0℃~50℃の範囲内のガラス転移温度を有するシリコン系グラフトポリマーを使用することにより解決される。

【00008】本発明者らの研究によれば、インクジェットプリンター用インクにおいて、0℃~50℃の範囲内のガラス転移温度を有するシリコン系グラフトポリマーを使用することにより、インクジェットプリンター用インクの耐擦過性を向上させることができることが発見された。さらに、顔料表面に吸着した状態で前記シリコン系グラフトポリマーが有機溶媒中に0.01μm~0.3μmの粒子状に分散していることにより、粒状物質同士の立体反発力を高めると共に、顔料の分散平均粒径を微小化させ、顔料の沈降を防止し分散安定性を高めることができることが発見された。

【00009】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェットプリンター用インクは基本的に、顔料、有機溶媒及び0℃~50℃の範囲内のガラス転移温度を有するシリコン系グラフトポリマーを必須成分として含有している。

【00010】本発明のシリコン系グラフトポリマーのガラス転移温度が0℃よりも高い場合、ポリマーの粘着性が小さく、そのため顔料を記録媒体に定着させにくいなどの不都合が生じるので好ましくない。一方、ガラス転移温度が-50℃よりも低い場合、ポリマーが柔らかすぎて印字面が傷つき易くなり、印字品質を低下させるなどの不都合が生じるので好ましくない。本発明のインクジェットプリンター用インクで使用するシリコン系グラフトポリマーのガラス転移温度は、記録媒体への定着性及びプリンタヘッドへの付着性等を考慮すると、-20℃~40℃の範囲であることがより好ましい。

【00011】本発明のシリコン系グラフトポリマーを顔料粒子の表面に吸着させ、有機溶媒中に該ポリマー吸着顔料を0.01μm~0.3μmの範囲内の粒径を有する粒子状に分散していることが好ましい。特に、本発明のシリコン系グラフトポリマー自体は0.01μm~0.3μmの範囲内の粒径で自己分散化するものが一層好ましい。特に好ましい粒径は、0.015μm~0.1μmの範囲内である。

【00012】この明細書で使用されている“自己分散化”という用語は、有機溶媒に溶解せず、特別な分散を保護する保護コロイドや界面活性剤を使用せずにシリコン系グラフトポリマーのみで分散していることを意味する。例えば、シリコン系グラフトポリマーを溶解する有機溶媒に溶解させた後、この樹脂溶液と該シリコン系グラフトポリマーを溶解しない有機溶媒とを混合した時に大きな塊とならず粒状に分散する現象が挙げられる。シリコン系グラフトポリマーの粒径は、一般的な公知の粒度分布測定装置、例えば、レーザー方式や光散乱方式の粒度分布計や遠心沈降式粒度分布計等で測定できる。

【00013】本発明のインクジェットプリンター用インク中のシリコン系グラフトポリマーを吸着させた顔料の粒子径は、印字品質の低下を考慮すると、0.01~

0.3 μm が好ましく、さらに0.01~0.2 μm がより好ましい。更に好ましい範囲は、0.01~0.1 μm 、0.05~0.25 μm 、0.1~0.3 μm 又は0.08~0.16 μm である。

【0014】本発明のインク中の顔料の一次粒子径の粒度分布は、0.01 μm ~0.29 μm の範囲が好ましく、顔料の沈降の点から0.01 μm ~0.2 μm の範囲がより好ましい。顔料の粒度分布は、例えば、粗顔料をボール等の粉碎媒体と共にボールミルなどで乾式粉碎する方法、粗顔料をエチレングリコール、塩と共にニーダー中で磨砕する方法、粗顔料を溶媒中でボールなどの粉碎媒体と共に湿式粉碎する方法や、粗顔料を特定の溶媒に溶解後析出する方法（例えば、硫酸に溶解後、水を加えるか、水中に加えるかして析出させる方法）等により、0.01 μm ~0.29 μm の範囲内に制御することができる。

【0015】本発明のインク中のシリコン系グラフトポリマーが吸着した顔料は、分散安定性の観点から電荷を有していることが好ましい。例えば、顔料の電荷として、 ζ 電位の絶対値が、10~300 mVが好ましく、15~200 mVがより好ましい。

【0016】本発明のインクジェットプリンタ用インクで使用できる顔料は、例えば、無機顔料、有機顔料及び溶剤に溶解しない染料などである。これらの顔料は単独でも、又は2種類以上を混合して併用することもできる。

【0017】無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、酸化亜鉛、トリポン、酸化鉄、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、カオリナイト、モンモリロナイト、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カドミウムレッド、ベンガラ、モリブデンレッド、クロムバーミリオン、モリブデートオレンジ、黄鉛、クロムイエロー、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ピリジアン、コバルトグリーン、チタンコバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガバイオレット、コバルトバイオレット、マイカなどが挙げられる。カーボンブラックが特に好ましい。

【0018】有機顔料としては、C. 1. ビグメントレッド122、同レッド202、同レッド207、同レッド209、同バイオレット19等のキナクリドン系顔料；C. 1. ビグメントオレンジ48、同オレンジ49等のキナクリドンキノ系顔料；C. 1. ビグメントバイオレット23、同バイオレット37等のジオキサジン系顔料；C. 1. ビグメントブルー15、同ブルー15:1、同ブルー15:2、同ブルー15:3、同ブルー15:4、同ブルー15:6、同ブルー16、同ブルー68、同グリーン7、同グリーン36等のフタロシアニン系顔料；C. 1. ビグメントイエロー108等のア

ントラピリミジン系顔料；C. 1. ビグメントオレンジ77、同レッド168等のアンサンスロン系顔料；C. 1. ビグメントブルー60等のインダンスロン系顔料；C. 1. ビグメントイエロー24等のフラバンスロン系顔料；C. 1. ビグメントイエロー196、同レッド177等のアントラキノン系顔料；C. 1. ビグメントレッド123、同レッド149、同レッド178、同レッド179、同レッド190、同レッド224等のペリレン系顔料；C. 1. ビグメントイエロー196、同オレンジ43等のペリノン系顔料；C. 1. ビグメントイエロー138等のキノフタロン系顔料；C. 1. ビグメントオレンジ71、同オレンジ73、同レッド254、同レッド255、同レッド264、同レッド272等のジケトピロロピロール系顔料；C. 1. ビグメントレッド88、同レッド181、同ブラウン27等のチオインジゴ系顔料；C. 1. ビグメントイエロー139、同イエロー185、同オレンジ69、同レッド260等のイソインドリン系顔料；C. 1. ビグメントイエロー109、同イエロー110、同イエロー173等のイソインドリノン系顔料；C. 1. ビグメントイエロー101、同イエロー129、同オレンジ65等のアゾメチン系顔料；C. 1. ビグメントイエロー151、同イエロー154、同イエロー175、同イエロー180、同イエロー181、同オレンジ36、同レッド175、同レッド176、同レッド185等のベンズイミダゾロン系顔料；C. 1. ビグメントイエロー1、同イエロー65、同イエロー73、同イエロー74、同イエロー116、同レッド3、同レッド48:1、同レッド48:2、同レッド48:3、同レッド53:1、同レッド57:1、同レッド115等のモノアゾ系顔料；C. 1. ビグメントイエロー12、同イエロー13、同イエロー17、同イエロー81、同イエロー81、同イエロー83、同オレンジ16等のジスアゾ系顔料；C. 1. ビグメントイエロー93、同イエロー95、同イエロー128、同レッド144、同レッド144、同レッド166、同レッド220、同レッド221等の縮合アゾ系顔料が挙げられる。顔料は粉末状、顆粒状、あるいは塊状の乾燥顔料でもよく、ウェットケーキやスラリーでもよい。

【0019】溶剤に溶解しない染料としては、アゾ系、アントラキノン系、インジゴ系、フタロシアニン系、カルボニル系、キノンイミン系、メチン系、キノリン系、ニトロ系が好ましく、これらの中でも分散染料が特に好ましい。

【0020】本発明のインクジェットプリンタ用インクでは顔料として、有機顔料及びカーボンブラックからなる群から選択される少なくとも1種類の顔料を使用することが特に好ましい。

【0021】本発明のインクジェットプリンタ用インクにおいて、顔料に対するシリコン系グラフトポリマー

の量は、顔料100重量部に対してシリコーン系グラフトポリマーが5～3000重量部の範囲内であることが好ましい。さらに、顔料に対するシリコーン系グラフトポリマーの吸着量が、顔料100重量部に対してシリコーン系グラフトポリマーが20～1000重量部の範囲内にあればより好ましい。シリコーン系グラフトポリマーの量が5重量部以上にすれば分散安定性が良く、また3000重量部以下にすれば、分散液組成物中の顔料の含有量が減らないため、インクに利用するのに十分な顔料濃度を得ることができる。本発明のインクジェットプリンター用インクにおいて、顔料に対するシリコーン系グラフトポリマーの量のより好ましい範囲は、顔料100重量部に対して、30～1000重量部の範囲である。

【0022】顔料に対するシリコーン系グラフトポリマーの吸着の正確なメカニズムは明確ではないが、化学的結合（例えば、電子のかたよりによる顔料表面の塩基性サイトとシリコーン系グラフトポリマーの酸性サイトとの、あるいは顔料表面に導入された3級アミノ基とシリコーン系グラフトポリマーに導入されたカルボキシル基のような酸-塩基結合、2価以上の金属イオンとシリコーン系グラフトポリマーの造塩によるイオン結合、顔料表面の活性基を基に重合する共有結合等）、物理的吸着（例えば、シリコーン系グラフトポリマーが溶媒に不溶になり凝集する凝集力による吸着、顔料とシリコーン系グラフトポリマーを分散機で分散させる機械的吸着等）又は物理化学的吸着（例えば、シリコーン系グラフトポリマーと顔料を分散し、顔料表面にシリコーン系グラフトポリマーを吸着させながら顔料表面の活性基とシリコーン系グラフトポリマーを反応させる等）のうちの何れか又はこれらが適当に複合することにより、シリコーン系グラフトポリマーが顔料表面に吸着するものと思われる。

【0023】顔料に対するシリコーン系グラフトポリマーの吸着量の測定方法は、公知で一般的に慣用されている方法より求められる。例えば、インク中の不揮発分濃度を5%に調整後、インクを上澄み液が透明になるまで遠心分離を行い、上澄み液中のシリコーン系グラフトポリマー濃度を測定することにより間接的に測定できる。

【0024】本発明のインクジェットプリンター用インク中に用いることができる有機溶媒としては、極性が小さく、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗率を有するものが好ましい。電気抵抗率の上限は一般的に、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。このような目的に好適な有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ミネラルスピリット等の如き脂肪族炭化水素系溶剤；ジアルキルポリシロキサンや環状ポリジアルキルシロキサン等の如きシリコーン系有機溶媒；オリーブ油、ペニバナ油、ひまわり油、大豆油やあまに油等の如き植物油；ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き芳香族炭化水素系溶剤；酢酸ブチル等の如きエ

ステル系溶剤；メタノール、ブタノール等の如きアルコール系溶剤；メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトンの如きケトン系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン等の如き非プロトン性極性溶剤等が挙げられる。これらの溶媒は単独でも、又は2種類以上を混合して使用することもできる。これらの溶剤の中で、人体に影響を及ぼすことを考慮すると、シリコーン系有機溶媒が好ましく、中でもメチルポリシロキサンや環状メチルポリシロキサンがより好ましい。また、引火等の安全性を考慮すると、沸点が200℃以上のシリコーン系有機溶媒が好ましい。

【0025】本発明のインクジェットプリンター用インク中の有機溶媒の割合は、顔料100重量部に対して50～1000重量部の範囲が好ましく、100～3000重量部の範囲がより好ましい。顔料100重量部に対して有機溶媒が50重量部未満の場合、粘度が高くなりすぎて印字できなくなるなどの不都合が生じるので好ましくない。一方、顔料100重量部に対して有機溶媒が1000重量部超の場合、印字物の色が薄くなり過ぎるなどの不都合が生じるので好ましくない。

【0026】シリコーン系グラフトポリマーは、顔料を微細に分散する上で、また顔料の分散安定性を向上させる上で、極性基を有していることが好ましい。このような目的に適する極性基としては、特に限定されないが、塩基性基や酸性基、水酸基等が挙げられるが、特に顔料を微細に分散する上で、また、架橋反応させる上で酸性基と水酸基が好ましい。塩基性基としては、特に限定されないが、1級、2級、3級、4級アミノ基等が挙げられる。酸性基としては、特に限定されないが、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、等が挙げられるが、特に分散液組成物の凝集を起こしにくいことや架橋反応の反応速度等から酸強度が弱いカルボキシル基がより好ましい。

【0027】シリコーン系グラフトポリマーの酸価としては、5～100KOHmg/gの範囲が好ましい。酸価を5KOHmg/g以上にすれば、顔料との親和性が強くすることにより、微細なインクジェットプリンター用インクを得ることができ、分散安定性が向上する。また、100KOHmg/gを以下にすればシリコーン系グラフトポリマーの酸強度が強くなるのを抑え、自己分散化を起こり易くし、合成時のゲル化を防ぎ合成をし易くする。

【0028】シリコーン系グラフトポリマーの水酸基価としては、5～100KOHmg/gの範囲が好ましい。水酸基価を5KOHmg/g以上にすれば、顔料との親和性が強くし、微細なインクジェットプリンター用インクを得ることができ、分散安定性が向上する。また、100KOHmg/g以下にすれば、シリコーン系グラフトポリマーの酸強度が強くなるのを抑え、自己分

散化を起り易くし、合成時のゲル化を防ぎ合成をし易くする。

【0029】シリコン系グラフトポリマーのアミン価としては、5～100 KOHmg/gの範囲が好ましい。アミン価を5 KOHmg/g以上にすれば、顔料との親和性を強くし、微細なインクジェットプリンター用インクを得ることができ、分散安定性が向上される。また、100 KOHmg/g以下にすれば、シリコン系グラフトポリマーの酸強度が強くなるのを抑え、自己分散化を起り易くし、合成時のゲル化を防ぎ、合成をし

易くする。
【0030】また、シリコン系グラフトポリマーの数平均分子量は2000～50000の範囲が好ましい。数平均分子量2000以上にすれば、顔料を微細に分散し、顔料の沈降を防ぐことができる。また、分子量を50000以下にすれば、溶媒に溶解し易く、インクジェットプリンター用インクの粘度が高くなりすぎのを抑えることができる。より好ましい範囲は3000～30000である。

【0031】シリコン系グラフトポリマーの種類としては、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系、アミノ系高分子化合物等が好ましい材料として挙げられる。これらの高分子化合物は単独でも使用できるが、2種類以上を混合して併用することもできる。これらの種類の中でも、合成やグラフト化のしやすさ、極性基の導入のしやすさから、アクリル系高分子化合物がより好ましい。

【0032】また、有機溶媒中での自己分散化のしやすさを考えると、グラフト化されたアクリル系高分子化合物は特に好ましい。これは、顔料に吸着する部分と有機溶媒に親和する部分が枝上に分岐することにより自己分散化しやすくなる。すなわち、グラフトの幹の末端が溶媒和しないので、自己分散化しやすくなる。

【0033】グラフト化されたアクリル系高分子化合物としては、グラフト部の分子量が500～10000の範囲のものが好ましく、1000～8000の範囲のものがより好ましい。グラフト部としては、溶媒への親和性が良いことからシリコンが好ましい。

【0034】シリコン系グラフトポリマーの製造方法は、極性基を有するモノマーとマクロモノマーとシリコンを有するモノマーとを、非反応性溶媒中、触媒の存在下又は不存在下で反応させて得られるものが挙げられ、中でも、極性基を有するモノマーとシリコン系のマクロモノマーとを必須成分として重合してなるものが好ましい。また、反応性基を有するアクリル系高分子を合成後、反応性シリコンと反応させグラフト化させる方法も好ましい。シリコン系グラフトポリマーは重合しても塊状にならず、溶解するかあるいは微細な状態で分散するものが好ましく、粒径が0.01μm～0.3μmとなるものが特に好ましい。

【0035】本発明で使用される極性基含有アクリルモノマーの中で、酸性基を極性基として有する好ましいモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、アクロイルオキシエチルフタレート、アクロイルオキシサクシネート等の如きカルボキシル基を有するモノマー、アクリル酸2-スルホン酸エチル、メタクリル酸2-スルホン酸エチル、ブチルアクリルアミドスルホン酸等の如きスルホン酸基を有するモノマー、メタクリル酸2-ホスホン酸エチル、アクリル酸2-ホスホン酸エチル等の如きホスホン酸基を有するモノマー、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルの如き水酸基を有するモノマーが挙げられ、なかでもカルボキシル基や水酸基を有するモノマーがより好ましい。

【0036】また、塩基性基を有するモノマーとしては、アクリル酸アミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピルの如き第1級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル等の如き第2級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、等の如き第3級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、アクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩等の如き第4級アミノ基を有するモノマーが好ましい。

【0037】グラフト部を導入するシリコン系マクロモノマーとしては、カチオン系触媒を用いてヒドロキシルアルキレンモノメタクリレートにシロキサンオキサイドを付加反応させるポリエーテル系、多塩基酸とヒドロキシル基含有シリコンとをポリエステル化し次いでグリシジルメタクリレートとエステル化したエステル系、水ガラスを出発原料にメトキシ化について末端にメタクリレートを導入した物が特に好ましい。

【0038】上記シリコン系マクロモノマーとしては、メタクロイル基に直接もしくはアルキル基を介してジメチルシロキサンが結合したマクロマーが特に好まし

く、例えば、X-22-174DX（信越化学社製）、AK-5、AK-30、AK-32（東亜合成社製）等が挙げられる。

【0039】他の重合しうる好ましいモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸セチル、メタクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、ステアリルメタクリレート、アクリル酸ベヘニル、ベヘニルメタクリレート等の如き（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等の如きスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジル等の如きイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチル等の如きマレイン酸エステル；フマル酸ジメチル等の如きフマル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルの如き水酸基含有モノマー；エチルアクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の如きアミノ基含有モノマー；エチレンの如き α オレフィン等が挙げられる。

【0040】触媒としては、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の如き過酸化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル等の如きアゾ化合物が好ましい。

【0041】非反応性溶媒としては、ヘキサン、ミネラルスピリット等の如き脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き芳香族炭化水素系溶剤；酢酸ブチル等の如きエステル系溶剤；メタノール、ブタノール等の如きアルコール系溶剤；メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトンの如きケトン系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン等の如き非プロトン性極性溶剤等が好ましい。また、これらの溶剤を併用してもよい。

【0042】反応方法は、塊状重合、溶液重合、懸濁重

合、乳化重合、レドックス重合等、公知一般的な方法が好ましいが、中でも反応方法がシンプルなことから溶液重合がより好ましい。

【0043】この反応条件は、重合開始剤及び溶媒によって異なるが、反応温度が180℃以下、好ましくは30～150℃、反応時間が30分間～40時間、好ましくは2時間～30時間である。

【0044】前述したように、本発明は顔料にシリコン系グラフトポリマーを吸着させ、顔料を分散安定化させかつ沈降を防止するわけであるが、種々の溶剤に対しての分散安定性の点から、シリコン系グラフトポリマーを架橋させて粒状物質に吸着させておけば、より分散安定性を向上させることができる。

【0045】架橋の結合方式は、エステル結合、アミノ結合、ウレタン結合、エーテル結合あるいはラジカル反応によるC-C結合が好ましく、反応速度や反応時間、粒状物質の分散時の安定性等から、エステル結合が特に好ましい。

【0046】自己分散化するシリコン系グラフトポリマーを架橋する方法としては、架橋剤を用いる方法と自己分散化する高分子化合物に架橋用官能基を導入する方法が好ましい。

【0047】架橋剤としてはシリコン系グラフトポリマー中の極性基と反応するものが好ましく、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂や尿素樹脂の如きアミノ樹脂、トリレンジイソシアナート系プレポリマー、多官能芳香族ポリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートプレポリマー、キシジレンジイソシアナートプレポリマーやリジンイソシアナートプレポリマー等の如きイソシアナート樹脂、ビスフェノールAやグリシジル基を有するアクリル樹脂等の如きエポキシ樹脂、Ti、Al、Zr等のキレート化合物が好ましい。これらの中で反応速度や反応温度等の点から、アミノ樹脂とエポキシ樹脂が特に好ましい。アクリル系高分子化合物が官能基を1種類しか有しないので、架橋剤を必要とすることがある。

【0048】上記シリコン系グラフトポリマーに導入される架橋用官能基としては、アミノ基、水酸基、メトキシ基、グリシジル基が好ましい。中でも、反応速度や反応温度の点から、水酸基、グリシジル基が特に好ましい。

【0049】架橋用官能基を導入する方法としては、酸性基を有する高分子化合物の合成時に、架橋用官能基を有するモノマー、多価アルコール、ヒドロキシアミンやポリアミン等を用いて重合や縮合する方法や、酸性基を有する高分子化合物のプレポリマーを合成した後架橋官能基を重合、縮合あるいは付加反応により導入する方法が好ましい。特に架橋用官能基を導入後、高分子化合物が自己分散化することは言うまでもない。

【0050】シリコン系グラフトポリマーの合成時に

用いる架橋用官能基を有するモノマーとしては、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、グリセロールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、プロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレートの如き水酸基含有モノマー；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルの如きグリシジル基含有モノマー；メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートの如きメトキシ基含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド等の如きアミノ基含有モノマーが好ましく、中でもグリシジル基含有モノマーが反応後水酸基を生じ、粒状物質の電荷を向上させることからより好ま

$$1/T_g = (w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots + w_n/T_{gn}) \quad (1)$$

(前記式中、 $T_{g1} \sim T_{gn}$ は各モノマーのガラス転移温度であり、 $w_1 \sim w_n$ は各モノマーの質量分率である。)

【0052】本発明のインクジェットプリンター用インクにおいて、前記の顔料、有機溶媒及びシリコーン系グラフトポリマーの基本必須成分の他に、必要に応じて、界面活性剤を含有させることもできる。

【0053】界面活性剤は、インクの表面張力や顔料の濡れ性を良好にし、ヘッドでの乾燥を防いだり、紙への滲みを防止したりする上で使用される。本発明のインクジェットプリンター用インクに使用される界面活性剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が挙げられる。これらの中で特に好ましい界面活性剤は、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤である。

【0054】上記アニオン性界面活性剤としては、ステアリン酸ソーダせっけん、オレイン酸カリせっけんや半硬化牛脂脂肪酸ソーダせっけん等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミンや高級アルコール硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキル燐酸カリウム等のアルキル燐酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムやポリオキシエチレンアルキル硫酸トリエタノールアミン等のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のアルキルアリル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン

しい。

【0051】また、シリコーン系グラフトポリマーのブレポリマーを合成した後、架橋用官能基を重合、縮合あるいは付加反応により導入する方法において、重合、縮合あるいは付加反応により導入するための架橋用官能基を有する化合物としては、2個以上の反応性基を有していれば良く、多価アルコール、ポリアミン、ヒドロキシアミン、ビスフェノール A、ポリイソシアナートが好ましい。シリコーン系グラフトポリマーのガラス転移温度を $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲に制御する方法としては、既知のガラス転移温度を有するモノマーの組成比と、そのガラス転移温度とを下記の式 (1) を用いて制御することにより、目的のガラス転移温度を有するシリコーン系グラフトポリマーを得ることができる。

ルキル燐酸エステル、ナフタレンスルホン酸ホルマリ縮合物が好ましい。

【0055】カチオン性界面活性剤としては、ココナットアミンアセテートやステアリンアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドやアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等の第 4 級アンモニウム塩、ラウリルベタインやステアリンベタイン等のアルキルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサライド等のアミンオキサライドが好ましい。

【0056】ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリンエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルやポリオキシエチレン高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルやポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートやポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等のポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等の非イオン性界面活性剤が好ましい。

【0057】本発明のインクジェットプリンター用インクの粘度は、 $1 \sim 20 \text{ mP} \cdot \text{s}$ の範囲が好ましい。 $1 \text{ mP} \cdot \text{s}$ 以上であれば、インクのカートリッジからの漏れ

を防ぎ、 $20 \text{ mP} \cdot \text{s}$ 以下にすれば、インクの飛翔性が安定する。さらに高速応答性を考慮すると $2 \sim 15 \text{ mP} \cdot \text{s}$ がより好ましい。

【0058】本発明のインクジェットプリンター用インクは、例えば、自己分散化するシリコン系グラフトポリマーを用いて顔料（例えば、有機顔料）を該シリコン系グラフトポリマーが溶解する有機溶媒中に分散した分散液と、該シリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒とを混合することにより該シリコン系グラフトポリマーを析出させて顔料に吸着させた後、さらに必要に応じて、溶媒置換、各種添加剤の添加、顔料濃度調整あるいはろ過等を行い製造することができる。

【0059】更に詳しくは、シリコン系グラフトポリマーを用いて顔料（例えば、有機顔料）を該シリコン系グラフトポリマーが溶解する有機溶媒中に分散する分散工程A、分散工程Aで得られた分散液中に該シリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒を注入するか、又は分散工程Aで得られた分散液を該シリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒中に注入して混合することにより該シリコン系グラフトポリマーを析出させて顔料に吸着させる混合工程B、さらに、必要に応じてシリコン系グラフトポリマーを架橋により固定化する架橋工程C、さらに必要に応じて溶媒を蒸留する濃縮工程Dからなる製造方法により分散液組成物を製造した後、各種添加剤の添加、顔料濃度調整あるいはろ過等を行う。

【0060】分散工程Aにおいて、シリコン系グラフトポリマーを有機溶媒に溶解し顔料を添加した後、必要に応じてガラスビーズ、スチールビーズやジルコニアビーズ等の分散媒体を用いて、ダイノミルやDSPミルの如きビーズミル、ロールミル、サンドミル、アトライター、ニーダーやナノマイザーの如き高圧噴射ミル等の分散機により分散して分散液を得る。さらに必要に応じて、例えば界面活性剤や顔料分散剤、顔料誘導体、電荷発生剤等の各種添加剤を添加してもかまわない。

【0061】分散機で分散する分散条件は、顔料の種類や分散機の種類によるが、経済性等を考慮すると、温度 $0^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で、分散時間は短ければ短いほうが好ましいが、 $0.1 \text{ 時間} \sim 10 \text{ 時間/kg}$ の範囲であれば生産性の点で好ましい。分散後の分散粒子径は、体積平均径でサブミクロン以下が好ましく、沈降凝集を考慮すると 0.5 ミクロン 以下がより好ましい。

【0062】分散粒子径の測定方法は特に限定されないが、公知で一般的に慣用されている方法が利用され、例えばレーザー散乱方式や遠心沈降方式の粒度分布測定装置により測定される。さらに、シリコン系グラフトポリマーを架橋するための架橋剤は、分散前あるいは分散後混合される。特に、分散時に反応等の影響がないことから分散後に混合することが好ましい。上記架橋剤の割合は、架橋して上記シリコン系グラフトポリマーを顔

料に固定化できれば特に限定されないが、シリコン系グラフトポリマー 100 重量部に対して、 $2 \sim 100$ 重量部の範囲が好ましく、 $5 \sim 50$ 重量部の範囲がより好ましい。

【0063】次に混合工程Bにおいて、シリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒を、分散工程Aで製造された分散液中に、あるいは、分散工程Aで得られた分散液をシリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒に、ゆっくり添加し混合する。この場合、添加時あるいは添加後、スリーワンモーターやマグネチックスターラー、ディスパー、ホモジナイザー等の簡単な攪拌機を用いて分散液を均一に混合する。また、ラインミキサー等の混合機を用いて、シリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒と分散工程Aで製造された分散液とを一気に混合する。さらに添加後、析出粒子をより微細化する目的で、ビーズミルや高圧噴射ミル等の分散機を用いてもかまわない。

【0064】シリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒としては、シリコン系グラフトポリマーが溶解しなければ特に限定されないが、溶解性パラメーター 7.8 以下の有機溶媒が特に好ましい。溶解性パラメーター 7.8 以下の有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ミネラルスピリット、エクソン化学社製のアイソパーシリーズ等の如き脂肪族炭化水素系、ジアルキルポリシロキサンや環状ポリジアルキルシロキサン等の如きシリコン系、オリーブ油、ペニバナ油、ひまわり油、大豆油やあまに油等の植物油系、ジエチルエーテル等が挙げられる。ここで用いる有機溶媒の割合は、製造される分散液組成物中の顔料濃度を高くするためにシリコン系グラフトポリマー 100 重量部に対して $0 \sim 100$ 重量部の範囲が好ましい。

【0065】シリコン系グラフトポリマーを架橋により固定化する架橋工程Cにおいて、架橋方法は特に限定されないが、加熱や紫外線、電子線等による架橋方法が挙げられる。特に、反応性の点あるいは簡単な装置で反応できることから加熱による方法が好ましい。加熱による架橋の温度としては、顔料の分散状態が破壊されない温度であれば特に限定されないが、好ましくは 200°C 以下、より好ましくは 180°C 以下である。

【0066】濃縮工程Dは、顔料濃度とインク特性に応じて実施される。また、濃縮工程は、架橋工程Cの前に行ってもかまわない。その溶媒を濃縮する方法としては、一般的な常圧あるいは減圧蒸留法が挙げられる。例えば、シリコン系溶媒を用いてインクジェットインクにする場合、シリコン系グラフトポリマーを溶解する有機溶媒の沸点をシリコン系溶媒よりも低いものを利用し、常圧あるいは減圧蒸留により濃縮する。また、反対にシリコン系グラフトポリマーを溶解する有機溶媒を用いてインクジェットインクにする場合、シリコン系グラフトポリマーを溶解する有機溶媒より沸点の低い

シリコン系溶媒を利用し、常圧あるいは減圧蒸留により濃縮する。

【0067】さらに、本発明のインクジェットプリンタ用インクは、用途毎に応じてバインダー及び／又は有機溶媒を添加して、所定の粒状物質濃度やバインダー濃度に調整される。バインダーとしては、例えば、天然タンパク質、セルロース類、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、芳香族アミド、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、アクリル、ポリエステル、アルキド、ウレタン、アミド樹脂、メラミン樹脂、エーテル樹脂、フッ素樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等の合成高分子、感光性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂等が好ましい。

【0068】本発明のインクジェットプリンタ用インクには必要に応じて、皮はり防止剤、レベリング剤、金属石鹼やレシチン等の電荷調整剤、湿潤剤、防腐剤、防臭剤、香料、顔料分散剤、顔料誘導体等を更に配合することができる。

【0069】上記バインダー、有機溶媒や各種添加剤を 20 【0072】

合成例 1 (シリコン系グラフトポリマーの調製)

n-ブチルメタクリレート	19.5部
ラウリルメタクリレート	19.5部
スチレン	13.0部
メタクリル酸	9.0部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	13.0部
X-22-174DX (信越化学社製)	26.0部
パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル)	8.0部
メチルエチルケトン	100.0部

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

【0073】次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン (和光純薬 (株) 試薬1級) 100部を計り込み、窒素シールをしながら80℃まで昇温した。上記溶液を、2時間にわたって滴下し、滴下終了後80℃で14時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分47.5%、ガラス転移温度-6.0℃ (マック・サイエンス社製の熱分解装置で測定)、酸価57.2 KOHmg/g、水酸基価55.3 KOHmg/g、数平均

30 分子量7400のシリコン系グラフトポリマーであった。

【0074】このシリコン系グラフトポリマー1部を環状メチルシロキサン溶媒KF995 (信越化学社製) で希釈した。環状メチルシロキサン溶媒を1.8部加えたところで自己分散化し、平均粒径0.092μm (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定) のディスパージョンを得た。

【0075】

合成例 2 (シリコン系グラフトポリマーの調製)

n-ブチルメタクリレート	9.7部
ラウリルメタクリレート	29.3部
メタクリル酸	9.0部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	26.0部
X-22-174DX (信越化学社製)	26.0部
パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル)	8.0部
メチルエチルケトン	22.2部

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

【0076】次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン (和光純薬 (株) 試薬1級) 100部を計り込み、窒素シールをしながら80℃まで昇温し

た。上記溶液を、2時間にわたって滴下し、滴下終了後80℃で14時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分44.5%、ガラス転移温度-26.0℃ (マック・サイエンス社製の熱分解装置で測定)、酸価58.2 K

50

OHmg/g、水酸基価111、3KOHmg/g、数平均分子量7400のシリコン系グラフトポリマーであった。

【0077】このシリコン系グラフトポリマー1部を環状メチルシロキサン溶媒KF995（信越化学社製）

合成例3（シリコン系グラフトポリマーの調製）

n-ブチルアクリレート

22.7部

ラウリルメタクリレート

29.3部

メタクリル酸

9.0部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

13.0部

X-22-174DX（信越化学社製）

26.0部

パーブチルO（日本油脂社製のパーオキシエステル）

8.0部

メチルエチルケトン

22.2部

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

【0079】次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン（和光純薬（株）試薬1級）100部を計り込み、窒素シールをしながら80℃まで昇温した。上記溶液を、2時間にわたって滴下し、滴下終了後80℃で14時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分46.3%、ガラス転移温度-44.0℃（マック・サイエンス社製の熱分解装置で測定）、酸価58.0KOHmg/g、水酸基価55.3KOHmg/g、数平

均分子量12000のシリコン系グラフトポリマーであった。【0080】このシリコン系グラフトポリマー1部を環状メチルシロキサン溶媒KF995（信越化学社製）で希釈した。環状メチルシロキサン溶媒を3.5部加えたところで自己分散化し、平均粒径0.026μm（コーンタ社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定）のディスパージョンを得た。

【0078】

合成例4（シリコン系グラフトポリマーの調製）

n-ブチルアクリレート

22.7部

ラウリルメタクリレート

29.3部

アクリル酸

9.0部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

13.0部

X-22-174DX（信越化学社製）

26.0部

パーブチルO（日本油脂社製のパーオキシエステル）

8.0部

メチルエチルケトン

22.2部

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

【0082】次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン（和光純薬（株）試薬1級）100部を計り込み、窒素シールをしながら80℃まで昇温した。上記溶液を、2時間にわたって滴下し、滴下終了後80℃で14時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分49.2%、ガラス転移温度-45.8℃（マック・サイエンス社製の熱分解装置で測定）、酸価58.4KOHmg/g、水酸基価55.7KOHmg/g、数平

均分子量13000のシリコン系グラフトポリマーであった。

【0083】このシリコン系グラフトポリマー1部を環状メチルシロキサン溶媒KF995（信越化学社製）で希釈した。環状メチルシロキサン溶媒を3.7部加えたところで自己分散化し、平均粒径0.032μm（コーンタ社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定）のディスパージョンを得た。

【0084】

合成例5（シリコン系グラフトポリマーの調製）

n-ブチルアクリレート

22.7部

ラウリルメタクリレート

40.3部

メタクリル酸

9.0部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

13.0部

X-22-174DX（信越化学社製）

15.0部

パーブチルO（日本油脂社製のパーオキシエステル）

8.0部

メチルエチルケトン

22.2部

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

【0085】次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン（和光純薬（株）試薬1級）100

部を計り込み、窒素シールをしながら80℃まで昇温した。上記溶液を、2時間にわたって滴下し、滴下終了後80℃で14時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発

分 45.9%、ガラス転移温度 -42.9℃ (マック・サイエンス社製の熱分解装置で測定)、酸価 58.1 KOHmg/g、水酸基価 55.4 KOHmg/g、数平均分子量 14000 のシリコン系グラフトポリマーであった。

【0086】このシリコン系グラフトポリマー 1 部を

合成例 6 (シリコン系グラフトポリマーの調製)

n-ブチルメタクリレート

ラウリルメタクリレート

スチレンモノマー

メタクリル酸

グリシジルメタクリレート

X-22-174DX (信越化学社製)

パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル)

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

【0088】次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン (和光純薬 (株) 試薬 1 級) 100 部を計り込み、窒素シールをしながら 80℃ まで昇温した。上記溶液を、2 時間にわたって滴下し、滴下終了後 80℃ で 14 時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分 46.3%、ガラス転移温度 11.4℃ (マック・サイエンス社製の熱分解装置で測定)、酸価 44.7 KOHmg/g、数平均分子量 8400 のシリコン系グラフトポリマーであった。

【0089】このシリコン系グラフトポリマー 1 部を

環状メチルシロキサン溶媒 KF995 (信越化学社製) で希釈した。環状メチルシロキサン溶媒を 2.2 部加えたところで自己分散化し、平均粒径 0.092 μm (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4 PLUS で測定) のディスパージョンを得た。

【0087】

16.1 部

10.0 部

35.0 部

6.9 部

12.0 部

20.0 部

8.0 部

環状メチルシロキサン溶媒 KF995 (信越化学社製) で希釈した。環状メチルシロキサン溶媒を 3.9 部加えたところで自己分散化し、平均粒径 0.062 μm (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4 PLUS で測定) のディスパージョンを得た。

【0090】前記の合成例 1 ~ 合成例 6 で得られたシリコン系グラフトポリマーの特性を下記の表 1 に要約して示す。

【0091】

【表 1】表 1 合成シリコン系グラフトポリマーの特性

	不揮発分 (%)	ガラス転移温度 (°C)	数平均分子量 ($\times 10^{-4}$)	酸価 (KOHmg/g)	水酸基価 (KOHmg/g)	自己分散粒径 (μm)
合成例 1	47.5	-6.0	0.74	57.2	55.3	0.092
合成例 2	44.5	-26.0	0.74	58.2	111.3	0.046
合成例 3	46.3	-44.0	1.2	58.0	55.3	0.026
合成例 4	49.2	-45.8	1.3	58.4	55.7	0.032
合成例 5	45.9	-42.9	1.4	58.1	55.4	0.092
合成例 6	46.3	11.4	0.84	44.7	—	0.062

【0092】

実施例 1

100ml プラスチック製ポリビンに、

合成例 1 のシリコン系グラフトポリマー

顔料として Fastogen Blue TGR

(大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料)

フタロシアニン顔料誘導体としてソルスバース 5000

(ゼネカ社製)

メチルエチルケトン

300 μm φ ジルコニアビーズ

を計り取り、ペイントシェーカー (エイシン社) で 2 時間分散し、その後、

メチルエチルケトン

12.6 部

5.7 部

0.3 部

11.4 部

100 部

30.0 部

を追加して分散スラリーを得た。

50 【0093】次に、環状メチルシロキサン溶媒 KF99

5 (信越化学社製) を 55 部及び鎖状ジメチルシロキサン溶媒 KF96L-5CS (信越化学社製) 30 部を秤取し、300cc ナスフラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記分散スラリー

50 部をゆっくりと滴下し、顔料表面にシリコン系グラフトポリマーを析出させた。

【0094】

さらに、
合成例 1 のシリコン系グラフトポリマー
メチルエチルケトン

10. 5 部

4. 5 部

を混合したポリマー溶液をゆっくりと滴下し、シリコン系グラフトポリマーを有機溶媒中に自己分散させた。

プリンター用インクとした。

【0095】滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、顔料濃度 5. 10 % の分散液を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が 0. 220 μm (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4 PLUS で測定)、33500 G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの吸光度 (日本分光社製の V-570 型紫外・可視分光光度計で測定) から樹脂吸着量を求めたところ、粒状物質 100 部に対して 157. 1 部のシリコン系グラフトポリマーが吸着されていた。

【0097】このインクは、下記の表 3 に示すとおり、粒径が小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また、印字物は耐擦過性、耐水性や耐光性に優れ、インクの引火点も高く安全性も高かった。さらに、印字安定性も非常に優れていた。

【0098】比較例 1

市販の油性インクジェットプリンター用インク (セイコーインストルメント社製) を用いて、下記の表 3 に示す各種試験を行った結果、粒径が小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。しかし、印字物の耐擦過性は、印字後 1 週間経って指で擦ってインクが剥がれてしまうほど非常に悪かった。

【0096】さらに、環状メチルシロキサン溶媒 KF995 を 2. 0 部加え全量 100 部とし、口径 1 μm のフィルターでろ過し、顔料濃度 5 % の油性インクジェット

【0099】

比較例 2

100 ml プラスチック製ポリビンに、
合成例 6 のシリコン系グラフトポリマー

13. 0 部

顔料として Fastogen Blue TGR

(大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料)

5. 7 部

フタロシアニン顔料誘導体としてソルスパス 5000

(ゼネカ社製)

0. 3 部

メチルエチルケトン

11. 0 部

300 μm ϕ ジルコニアビーズ

100 部

を計り取り、ペイントシェーカー (エイシン社) で 2 時間分散し、その後、

30. 0 部

メチルエチルケトン

を追加して分散スラリーを得た。

可視分光光度計で測定) から樹脂吸着量を求めたところ、粒状物質 100 部に対して 86. 2 部のシリコン系グラフトポリマーが吸着されていた。

【0100】次に、環状メチルシロキサン溶媒 KF995 (信越化学社製) を 60 部及び鎖状ジメチルシロキサン溶媒 KF96L-5CS (信越化学社製) 30 部を秤取し、300cc ナスフラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記分散スラリー 50 部をゆっくりと滴下し、顔料表面にシリコン系グラフトポリマーを析出させた。

【0102】さらに、環状メチルシロキサン溶媒 KF995 を 1. 6 部加え全量 100 部とし、口径 1 μm のフィルターでろ過し、顔料濃度 5 % の油性インクジェットプリンター用インクとした。

【0101】滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、顔料濃度 5. 08 % の分散液を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が 0. 191 μm (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4 PLUS で測定)、33500 G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの吸光度 (日本分光社製の V-570 型紫外・

40 【0103】このインクは、下記の表 3 に示すとおり、粒径が小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。しかし、印字物の耐擦過性は、印字後 1 週間経って指で擦ってインクが剥がれてしまうほど非常に悪かった。

【0104】

実施例 2

100 ml プラスチック製ポリビンに、

13. 5 部

合成例 2 のシリコン系グラフトポリマー

顔料として Fastogen Blue TGR

(大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料)

5. 7 部

フタロシアニン顔料誘導体としてソルスバース 5000

0. 3 部

(ゼネカ社製)

10. 5 部

メチルエチルケトン

100 部

300 μ m ϕ ジルコニアビーズ

を計り取り、ペイントシェーカー (エイシン社) で 2 時間分散し、その後、

30. 0 部

メチルエチルケトン

を追加して分散スラリーを得た。

ターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記分散スラリー 50 部をゆっくりと滴下し、顔料表面にシリコン系グラフトポリマーを析出させた。

【0105】次に、環状メチルシロキサン溶媒 KF99

5 (信越化学社製) を 55 部及び鎖状ジメチルシロキサ

ン溶媒 KF96L-5CS (信越化学社製) 30 部を秤

取し、300 cc ナスフラスコに入れ、マグネチックス

【0106】

さらに、

合成例 2 のシリコン系グラフトポリマー

11. 2 部

メチルエチルケトン

3. 8 部

を混合したポリマー溶液をゆっくりと滴下し、シリコン系グラフトポリマーを有機溶媒中に自己分散させた。

【0107】滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留に

て脱溶媒し、顔料濃度 5. 03 % の分散液を得た。得ら

れた分散液組成物は、分散粒径が 0. 180 μ m (コー

ルター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4

PLUS で測定)、33500 G の遠心力を 5 時間か

け上澄みの吸光度 (日本分光社製の V-570 型紫外・

可視分光光度計で測定) から樹脂吸着量を求めたところ、

粒状物質 100 部に対して 162. 2 部のシリコン

系グラフトポリマーが吸着されていた。

【0108】さらに、環状メチルシロキサン溶媒 KF995 を 0. 6 部加え全量 100 部とし、口径 1 μ m のフィルターでろ過し、顔料濃度 5 % の油性インクジェットプリンター用インクとした。

【0109】このインクは、下記の表 3 に示すとおり、粒径が小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また、印字物は耐擦過性、耐水性や耐光性に優れ、インクの引火点も高く安全性も高かった。さらに、印字安定性も非常に優れていた。

【0110】

実施例 3

100 ml プラスチック製ポリビンに、

合成例 3 のシリコン系グラフトポリマー

13. 0 部

顔料として Fastogen Blue TGR

(大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料)

5. 7 部

フタロシアニン顔料誘導体としてソルスバース 5000

0. 3 部

(ゼネカ社製)

メチルエチルケトン

11. 0 部

300 μ m ϕ ジルコニアビーズ

100 部

を計り取り、ペイントシェーカー (エイシン社) で 2 時間分散し、その後、

30. 0 部

メチルエチルケトン

を追加して分散スラリーを得た。

ターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記分散スラリー 50 部をゆっくりと滴下し、顔料表面にシリコン系グラフトポリマーを析出させた。

【0111】次に、環状メチルシロキサン溶媒 KF99

5 (信越化学社製) を 55 部及び鎖状ジメチルシロキサ

ン溶媒 KF96L-5CS (信越化学社製) 30 部を秤

取し、300 cc ナスフラスコに入れ、マグネチックス

【0112】

さらに、

合成例 3 のシリコン系グラフトポリマー

10. 8 部

メチルエチルケトン

4. 2 部

を混合したポリマー溶液をゆっくりと滴下し、シリコン系グラフトポリマーを有機溶媒中に自己分散させた。

【0113】滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留に

て脱溶媒し、顔料濃度 5. 05 % の分散液を得た。得ら

れた分散液組成物は、分散粒径が 0. 147 μ m (コー

ルター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4 PLUS で測定)、33500 G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの吸光度 (日本分光社製の V-570 型紫外・可視分光光度計で測定) から樹脂吸着量を求めたところ、粒状物質 100 部に対して 163. 5 部のシリコー

ン系グラフトポリマーが吸着されていた。

【0114】さらに、環状メチルシロキサン溶媒KF995を1.0部加え全量100部とし、口径1 μ mのフィルターでろ過し、顔料濃度5%の油性インクジェットプリンター用インクとした。

【0115】このインクは、下記の表3に示すとおり、

実施例4

100mlプラスチック製ポリビンに、
合成例3のシリコーン系グラフトポリマー

13.0部

顔料としてMagenta RT-355D

(チバ・スペシャリティケミカル社製のキナクリドン顔料)

6.0部

メチルエチルケトン

11.0部

300 μ m ϕ ジルコニアビーズ

100部

を計り取り、ペイントシェーカー(エイシン社)で2時間分散し、その後、

メチルエチルケトン

30.0部

を追加して分散スラリーを得た。

ターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記分散スラリー50部をゆっくりと滴下し、顔料表面にシリコーン系グラフトポリマーを析出させた。

【0117】次に、環状メチルシロキサン溶媒KF995(信越化学社製)を55部及び鎖状ジメチルシロキサン溶媒KF96L-5CS(信越化学社製)30部を秤取し、300ccナスフラスコに入れ、マグネチックス 20

【0118】

さらに、

合成例3のシリコーン系グラフトポリマー

10.8部

メチルエチルケトン

4.2部

を混合したポリマー溶液をゆっくりと滴下し、シリコーン系グラフトポリマーを有機溶媒中に自己分散させた。

【0119】滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、顔料濃度5.01%の分散液を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が0.163 μ m(コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4

PLUSで測定)、33500Gの遠心力を5時間かけ上澄みの吸光度(日本分光社製のV-570型紫外・可視分光光度計で測定)から樹脂吸着量を求めたところ、粒状物質100部に対して161.2部のシリコーン系グラフトポリマーが吸着されていた。

【0120】さらに、環状メチルシロキサン溶媒KF995を0.2部加え全量100部とし、口径1 μ mのフィルターでろ過し、顔料濃度5%の油性インクジェットプリンター用インクとした。

【0121】このインクは、下記の表3に示すとおり、粒径が小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また、印字物は耐擦過性、耐水性や耐光性に優れ、インクの引火点も高く安全性も高かった。さらに、印字安定性も非常に優れていた。

【0122】

実施例5

100mlプラスチック製ポリビンに、

合成例3のシリコーン系グラフトポリマー

13.0部

顔料としてYellow P-HG

(クラリアント社製のベンズイミダゾロン顔料)

6.0部

メチルエチルケトン

11.0部

300 μ m ϕ ジルコニアビーズ

100部

を計り取り、ペイントシェーカー(エイシン社)で2時間分散し、その後、

メチルエチルケトン

30.0部

を追加して分散スラリーを得た。

ターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記分散スラリー50部をゆっくりと滴下し、顔料表面にシリコーン系グラフトポリマーを析出させた。

【0123】次に、環状メチルシロキサン溶媒KF995(信越化学社製)を55部及び鎖状ジメチルシロキサン溶媒KF96L-5CS(信越化学社製)30部を秤取し、300ccナスフラスコに入れ、マグネチックス

【0124】

さらに、

合成例3のシリコーン系グラフトポリマー

10.8部

メチルエチルケトン

を混合したポリマー溶液をゆっくりと滴下し、シリコン系グラフトポリマーを有機溶媒中に自己分散させた。

【0125】滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、顔料濃度 5.02% の分散液を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が 0.192 μm (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4 PLUS で測定)、33500 G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの吸光度 (日本分光社製の V-570 型紫外・可視分光光度計で測定) から樹脂吸着量を求めたところ、粒状物質 100 部に対して 168.1 部のシリコン系グラフトポリマーが吸着されていた。

実施例 6

100ml プラスチック製ポリビンに、
合成例 3 のシリコン系グラフトポリマー
顔料として Printex 70

(デグサ社製のカーボンブラック顔料)

フタロシアニン顔料誘導体としてソルスバース 5000

(ゼネカ社製)

メチルエチルケトン

300 μm ϕ ジルコニアビーズ

を計り取り、ペイントシェーカー (エイシン社) で 2 時間分散し、その後、

メチルエチルケトン

を追加して分散スラリーを得た。

【0129】次に、環状メチルシロキサン溶媒 KF995 (信越化学社製) を 55 部及び鎖状ジメチルシロキサン溶媒 KF96L-5CS (信越化学社製) 30 部を秤取し、300cc ナスフラスコに入れ、マグネチックス

さらに、

合成例 3 のシリコン系グラフトポリマー

メチルエチルケトン

を混合したポリマー溶液をゆっくりと滴下し、シリコン系グラフトポリマーを有機溶媒中に自己分散させた。

【0131】滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、顔料濃度 5.02% の分散液を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が 0.190 μm (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4 PLUS で測定)、33500 G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの吸光度 (日本分光社製の V-570 型紫外・可視分光光度計で測定) から樹脂吸着量を求めたところ、粒状物質 100 部に対して 167.8 部のシリコン系グラフトポリマーが吸着されていた。

実施例 7

100ml プラスチック製ポリビンに、

合成例 3 のシリコン系グラフトポリマー

顔料として Fastogen Blue TGR

(大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料)

フタロシアニン顔料誘導体としてソルスバース 5000

(ゼネカ社製)

メチルエチルケトン

4.2 部

【0126】さらに、環状メチルシロキサン溶媒 KF995 を 0.4 部加え全量 100 部とし、口径 1 μm のフィルターでろ過し、顔料濃度 5% の油性インクジェットプリンター用インクとした。

【0127】このインクは、下記の表 3 に示すとおり、粒径が小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また、印字物は耐擦過性、耐水性や耐光性に優れ、インクの引火点も高く安全性も高かった。さらに、印字安定性も非常に優れていた。

【0128】

13.0 部

5.9 部

0.1 部

11.0 部

100 部

30.0 部

ターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記分散スラリー 50 部をゆっくりと滴下し、顔料表面にシリコン系グラフトポリマーを析出させた。

【0130】

10.8 部

4.2 部

【0132】さらに、環状メチルシロキサン溶媒 KF995 を 0.4 部加え全量 100 部とし、口径 1 μm のフィルターでろ過し、顔料濃度 5% の油性インクジェットプリンター用インクとした。

【0133】このインクは、下記の表 3 に示すとおり、粒径が小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また、印字物は耐擦過性、耐水性や耐光性に優れ、インクの引火点も高く安全性も高かった。さらに、印字安定性も非常に優れていた。

【0134】

13.0 部

5.7 部

0.3 部

11.0 部

31

300 μm ϕ ジルコニアビーズ

を計り取り、ペイントシェーカー（エイシン社）で2時間分散し、その後、
メチルエチルケトン

を追加して分散スラリーを得た。

【0135】次に、環状メチルシロキサン溶媒KF995（信越化学社製）を55部及び鎖状ジメチルシロキサン溶媒KF96L-5CS（信越化学社製）30部を秤取り、300ccナスフラスコに入れ、マグネチックス

さらに、

合成例4のシリコン系グラフトポリマー
メチルエチルケトン

を混合したポリマー溶液をゆっくりと滴下し、シリコン系グラフトポリマーを有機溶媒中に自己分散させた。

【0137】滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、顔料濃度5.07%の分散液を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が0.185 μm （コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定）、33500Gの遠心力を5時間かけ上澄みの吸光度（日本分光社製のV-570型紫外・可視分光光度計で測定）から樹脂吸着量を求めたところ、粒状物質100部に対して164.5部のシリコン系グラフトポリマーが吸着されていた。

実施例 8

100ml プラスチック製ポリビンに、
合成例3のシリコン系グラフトポリマー

顔料としてFastogen Blue TGR

（大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料）

フタロシアニン顔料誘導体としてソルスパス5000

（ゼネカ社製）

メチルエチルケトン

300 μm ϕ ジルコニアビーズ

を計り取り、ペイントシェーカー（エイシン社）で2時間分散し、その後、
メチルエチルケトン

を追加して分散スラリーを得た。

【0141】次に、環状メチルシロキサン溶媒KF995（信越化学社製）を55部及び鎖状ジメチルシロキサン溶媒KF96L-5CS（信越化学社製）30部を秤取り、300ccナスフラスコに入れ、マグネチックス

さらに、

合成例5のシリコン系グラフトポリマー
メチルエチルケトン

を混合したポリマー溶液をゆっくりと滴下し、シリコン系グラフトポリマーを有機溶媒中に自己分散させた。

【0143】滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、顔料濃度5.01%の分散液を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が0.208 μm （コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定）、33500Gの遠心力を5時間かけ上澄みの吸光度（日本分光社製のV-570型紫外・可視分光光度計で測定）から樹脂吸着量を求めたところ、粒状物質100部に対して166.6部のシリコン系グラフトポリマーが吸着されていた。

32

100部

30.0部

ターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記分散スラリー50部をゆっくりと滴下し、顔料表面にシリコン系グラフトポリマーを析出させた。

【0136】

10.2部

4.8部

【0138】さらに、環状メチルシロキサン溶媒KF995を1.4部加え全量100部とし、口径1 μm のフィルターでろ過し、顔料濃度5%の油性インクジェットプリンター用インクとした。

【0139】このインクは、下記の表3に示すとおり、粒径が小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また、印字物は耐擦過性、耐水性や耐光性に優れ、インクの引火点も高く安全性も高かった。さらに、印字安定性も非常に優れていた。

【0140】

13.0部

5.7部

0.3部

11.0部

100部

30.0部

ターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記分散スラリー50部をゆっくりと滴下し、顔料表面にシリコン系グラフトポリマーを析出させた。

【0142】

10.9部

4.1部

ろ、粒状物質100部に対して166.6部のシリコン系グラフトポリマーが吸着されていた。

【0144】さらに、環状メチルシロキサン溶媒KF995を0.2部加え全量100部とし、口径1 μm のフィルターでろ過し、顔料濃度5%の油性インクジェットプリンター用インクとした。

【0145】このインクは、下記の表3に示すとおり、粒径が小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また、印字物は耐擦過性、耐水性や耐光性に優

れ、インクの引火点も高く安全性も高かった。さらに、
印字安定性も非常に優れていた。

【 0 1 4 6 】

実施例 9

1 0 0 m l プラスチック製ポリビンに、	
合成例 3 のシリコーン系グラフトポリマー	1 3 . 0 部
顔料として Fastogen Blue TGR	
(大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料)	5 . 7 部
フタロシアニン顔料誘導体としてソルスパース 5 0 0 0	
(ゼネカ社製)	0 . 3 部
メチルエチルケトン	1 1 . 0 部
3 0 0 μ m φ ジルコニアビーズ	1 0 0 部
を計り取り、ペイントシェーカー (エイシン社) で 2 時間分散し、その後、	
メチルエチルケトン	3 0 . 0 部

を追加して分散スラリーを得た。

【 0 1 4 7 】 次に、鎖状ジメチルシロキサン溶媒 K F 9
6 A - 2 C S (信越化学社製) を 5 5 部及び鎖状ジメチ
ルシロキサン溶媒 K F 9 6 L - 5 C S (信越化学社製)
3 0 部を秤取し、3 0 0 c c ナスフラスコに入れ、マグ

ネチックスターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記分
散スラリー 5 0 部をゆっくりと滴下し、顔料表面にシリ
コーン系グラフトポリマーを析出させた。

【 0 1 4 8 】

さらに、
合成例 3 のシリコーン系グラフトポリマー
メチルエチルケトン

1 0 . 8 部
4 . 2 部

を混合したポリマー溶液をゆっくりと滴下し、シリコー
ン系グラフトポリマーを有機溶媒中に自己分散させた。

【 0 1 4 9 】 滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留に
て脱溶媒し、顔料濃度 5 . 3 5 % の分散液を得た。得ら
れた分散液組成物は、分散粒径が 0 . 1 5 6 μ m (コ
ルター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N 4
P L U S で測定)、3 3 5 0 0 G の遠心力を 5 時間か
け上澄みの吸光度 (日本分光社製の V - 5 7 0 型紫外・
可視分光光度計で測定) から樹脂吸着量を求めたところ、
粒状物質 1 0 0 部に対して 1 5 8 . 2 部のシリコー
ン系グラフトポリマーが吸着されていた。

【 0 1 5 0 】 さらに、環状メチルシロキサン溶媒 K F 9
6 A - 2 C S を 6 . 5 部加え全量 1 0 0 部とし、口径 1

μ m のフィルターでろ過し、顔料濃度 5 % の油性インク
ジェットプリンター用インクとした。

【 0 1 5 1 】 このインクは、下記の表 3 に示すとおり、
粒径が小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られな
かった。また、印字物は耐擦過性、耐水性や耐光性に優
れ、インクの引火点も高く安全性も高かった。さらに、
印字安定性も非常に優れていた。

【 0 1 5 2 】 前記実施例 1 ~ 実施例 9 及び比較例 1 ~ 比
較例 2 で得られた分散液組成物の特性を下記の表 2 に要
約して示す。

【 0 1 5 3 】

【表 2】表 2 分散液組成物の特性

	顔料	ポリマー	溶媒	顔料濃度	分散粒径	吸着量
実施例 1	Blue TGR	合成例 1	KF995/ KF96L-5CS	5.10	0.220	157.1
比較例 1	—	—	—	—	—	測定 不可能
比較例 2	Blue TGR	合成例 6	KF995/ KF96L-5CS	5.08	0.191	86.2
実施例 2	Blue TGR	合成例 2	KF995/ KF96L-5CS	5.03	0.180	162.2
実施例 3	Blue TGR	合成例 3	KF995/ KF96L-5CS	5.05	0.147	163.5
実施例 4	Magenta RT-355D	合成例 3	KF995/ KF96L-5CS	5.01	0.163	161.2
実施例 5	Yellow P-HG	合成例 3	KF995/ KF96L-5CS	5.02	0.192	168.1
実施例 6	Black Printex 70	合成例 3	KF995/ KF96L-5CS	5.02	0.190	167.8
実施例 7	Blue TGR	合成例 3/ 合成例 4	KF995/ KF96L-5CS	5.07	0.185	164.5
実施例 8	Blue TGR	合成例 3/ 合成例 5	KF995/ KF96L-5CS	5.01	0.208	166.6
実施例 9	Blue TGR	合成例 3	KF96A-2CS/ KF96L-5CS	5.35	0.156	158.2

【0154】前記実施例 1～実施例 9 及び比較例 1～比較例 2 で得られた油性インクジェットプリンター用インクの特性を下記の表 3 に要約して示す。なお、下記の表 3 において、「粒径」はコールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N 4 P L U S で測定した分散平均粒径 (μm) を示す。「粘度」は東機産業社製 R 型粘度計で回転数 100 rpm で測定した値 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) である。「保存試験」は 60 cc ガラス製容器にインクを 40 g 計り取り密閉して、60℃の恒温槽に 2 週間放置することにより実施した。「沈降物」の欄において、○は沈降物が認められなかった場合を示し、×は沈降物が認められた場合を示す。「耐擦過性」はバーコーター No. 4 を用いて、エプソン社製フォト光沢紙に展色することにより測定した。「耐擦過性」の欄において、○は展色 30 秒後に指で強く擦ってもインクが剥がれなかった場合を示し、×は展色後数時間或いは数日経ってから指で擦るとインクが剥がれた場合を示す。「印字試験」

はシャープ社製カラーファクシミリ用 U X - 1 K 4 インクカートリッジに詰めてシャープ社製カラーファクシミリで A 4 用紙に印字することにより実施した。「印字安定性」は電子工業協会の印字パターンを連続印字することにより評価した。「印字安定性」の欄において、○は連続 1000 枚以上安定して印字できた場合を示し、△はクリーニングを必要としたが連続 1000 枚以上印字できた場合を示し、×は目詰まりを起こし印字できなくなった場合を示す。「耐水性」は印字物を水中に浸して、滲みが発生するか否かを目視で観察した。「耐水性」の欄において、○は全く滲まなかった場合を示し、×は少し滲んだ場合を示す。「安全性」の欄において、○は引火点が 70℃以上であることを示し、×は引火点が 70℃未満であることを示す。

【0155】

【表 3】表 3 油性インクジェットプリンター用インクの特性

	インク物性		保存試験			耐擦過性	耐水性	安全性	印字安定性
	粒径	粘度	粒径	粘度	沈降物				
実施例 1	0.217	12.0	0.227	12.2	○	○	○	○	○
比較例 1	0.092	10.7	0.100	10.7	○	×	試験せず		
比較例 2	0.200	12.4	0.205	12.4	○	×	試験せず		
実施例 2	0.177	11.7	0.180	12.1	○	○	○	○	○
実施例 3	0.145	11.0	0.152	10.8	○	○	○	○	○
実施例 4	0.162	11.9	0.154	11.6	○	○	○	○	○
実施例 5	0.192	12.3	0.187	11.7	○	○	○	○	○
実施例 6	0.187	10.3	0.187	10.1	○	○	○	○	○
実施例 7	0.180	11.1	0.184	11.2	○	○	○	○	○
実施例 8	0.204	11.9	0.207	12.1	○	○	○	○	○
実施例 9	0.155	7.4	0.155	7.4	○	○	○	○	○

【 0 1 5 6 】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の油性インクジェットプリンター用インクは、印字物の耐擦過性を向上させるとともに、顔料と有機溶媒の利用により耐水性や耐光性といった印字品質の向上もできた。また、

顔料の沈降や保存安定性といった分散安定性を高める改良もなされた。さらに、安全性の高い高沸点のシリコン系有機溶媒を使用することにより、インクの安全性も高めることができた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01 FC02
 2H086 BA01 BA54 BA55 BA56 BA60
 BA61 BA62
 4J039 AB04 AE05 AE11 BA04 BA13
 BA18 BA21 BA23 BA29 BA30
 BA31 BA32 BA35 BA37 BC01
 BC02 BC03 BC05 BC07 BC12
 BC16 BC19 BC20 BC33 BC36
 BC39 BC50 BC54 BC56 BC60
 BC65 BE01 BE12 CA07 DA02
 EA15 EA16 EA17 EA19 EA36
 EA44 GA24